



Non-aqueous, high viscosity, storage-stable washing-up or dishwashing liquids for use in domestic dishwashers

Patent number: DE19822939
Publication date: 1999-11-25
Inventor: HAERER JUERGEN (DE); RICHTER BERND (DE);
SCHOTH CHRISTIAN (DE); NITSCH CHRISTIAN (DE);
BEAUJEAN HANS-JOSEF (DE)
Applicant: HENKEL KGAA (DE)
Classification:
- international: C11D3/02; C11D3/08; C11D3/12; C11D17/00;
C11D3/02; C11D3/08; C11D3/12; C11D17/00; (IPC1-7):
C11D3/08; C11D1/825
- european: C11D3/02S; C11D3/08; C11D3/12G2D3;
C11D3/12G2D4; C11D17/00A
Application number: DE19981022939 19980522
Priority number(s): DE19981022939 19980522

Also published as:

 WO9961571 (A1)
 EP1080174 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract of DE19822939

A non-aqueous, high viscosity washing-up or dishwashing liquid contains in addition to bleach(es), surfactant (s) etc: - (A) 0.1-1 wt.% bentonite and/or at least partially etherified sorbitol as a structurizer; and - (B) 5-30 wt.% carbonate, sulfate and/or amorphous or crystalline disilicate as a thickener

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 198 22 939 A 1

51 Int. Cl.⁶:
C 11 D 3/08
C 11 D 1/825

21 Aktenzeichen: 198 22 939.9
22 Anmeldetag: 22. 5. 98
43 Offenlegungstag: 25. 11. 99

DE 198 22 939 A 1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Härer, Jürgen, Dr., 40593 Düsseldorf, DE; Richter,
Bernd, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Schoth,
Christian, 40878 Ratingen, DE; Nitsch, Christian, Dr.,
40591 Düsseldorf, DE; Beaujean, Hans-Josef, Dr.,
41539 Dormagen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Nichtwäßrige viskose Geschirreinigungsmitel
- 57 Lager- und sedimentationsstabile flüssige Geschirreinigungsmitel mit einem Leistungsniveau, das dasjenige von herkömmlichen festen Produkten erreicht bzw. übertrifft, enthalten Tensid(e), Bleichmittel sowie optional weitere übliche Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe und zusätzlich
- a) 0,1 bis 1,0 Gew.-% eines oder mehrerer Strukturgeber aus der Gruppe der Bentonite und/oder mindestens teilweise veretherten Sorbitole sowie
- b) 5,0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Verdicker aus der Gruppe der Carbonate, Sulfate und amorphen oder kristallinen Disilikate.

DE 198 22 939 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft nichtwäßrige, viskose Geschirreinigungsmittel, die Tensid(e), Bleichmittel und ein Viskositätsregelungssystem beinhalten, das es gestattet die Konsistenz der Produkte von höherviskos-fließfähig über gel-
förmig bis hin zu formstabilen Pasten einzustellen.

Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr in haushaltsüblichen Geschirrspülmaschinen sind in den verschieden-
sten Ausführungsformen im Markt erhältlich. Neben den früher gebräuchlichen pulverförmigen Reinigungsmitteln ha-
ben sich Formkörper, d. h. Reinigungsmitteltabletten etabliert. Bei der Formulierung flüssiger Mittel stößt man hingegen
auf Schwierigkeiten, da bestimmte Inhaltsstoffe wie Gerüststoffe und Bleichmittel fest sind und sich entweder nicht auf-
lösen oder nur schwer sedimentationsstabil in die Flüssigkeiten einarbeiten lassen. Bei der Verwendung von Wasser als
flüssige Basis existieren Stabilitätsprobleme für eine Reihe von Inhaltsstoffen. Ein Lösungsansatz zu dieser Problematik
besteht in der Erhöhung der Viskosität der Mittel, so daß die feinteiligen Feststoffe an der Sedimentation gehindert wer-
den. Ein weiteres Problem bei flüssigen Mitteln ist die mangelnde Stabilität der Bleichmittel in solchen Reinigungsmit-
teln. Auch Inkompatibilitäten zwischen miteinander unverträglichen Stoffen, beispielsweise Bleichmitteln und Enzy-
men, treten bei flüssigen Formulierungen stärker in den Vordergrund. Hier besteht ein Lösungsansatz in der Formulie-
rung nichtwäßriger, d. h. im wesentlichen wasserfreier Reinigungsmittel.

Trotz zahlreicher Lösungsvorschläge im Stand der Technik ist es bis heute nicht gelungen, ein flüssiges Reinigungs-
mittel für den Gebrauch in Haushalts-Geschirrspülmaschinen bereitzustellen, das die Leistungsbreite und -stärke han-
delsüblicher fester Angebotsformen erreicht oder gar übertrifft.

Die europäische Patentanmeldung EP 518 721 (Colgate-Palmolive Company) beschreibt beispielsweise nichtwäßrige,
flüssige Geschirreinigungsmittel, die Protease und Amylase sowie optional ein Verdickungssystem aus Tonmineralien,
Hydroxypropylcellulose und Polyacrylatpolymeren enthalten. Der Einsatz von Bentoniten in Kombination mit anorga-
nischen Verdickungsmitteln wird in dieser Schrift weder beschrieben noch nahegelegt und Sorbitole werden nicht er-
wähnt.

In der europäischen Patentanmeldung EP 611 206 (Colgate-Palmolive Company) werden ebenfalls nichtwäßrige flüs-
sige Maschinengeschirrspülmittel mit einem Gehalt an Protease und Amylase beschrieben, die 5 bis 25 Gew.-% eines po-
lymeren Quell- oder Gelmittels (beispielsweise Polypropylenglycole), 0,1 bis 10 Gew.-% Hydroxypropylcellulose-Poly-
mer sowie optional Polyacrylat-Polymer enthalten. In dieser Schrift wird ebenfalls weder etwas über den Einsatz von
Bentoniten in Kombination mit anorganischen Verdickern ausgeführt, noch werden Sorbitole erwähnt.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein nichtwäßriges, flüssiges Reinigungsmittel zum ma-
schinellen Reinigen von Geschirr in einer haushaltsüblichen Geschirrspülmaschine bereitzustellen, das in seiner Visko-
sität stabil eingestellt werden kann, ohne daß die in ihm enthaltenen Feststoffe, insbesondere das Bleichmittel, sedimen-
tieren oder Aktivitätsverluste erleiden. Weiterhin sollten Mittel bereitgestellt werden, die hinsichtlich ihrer Reinigungs-
leistung an die handelsüblichen festen Reiniger heranreichen bzw. diese sogar übertreffen.

Diese Aufgabe wird durch nichtwäßrige viskose Geschirreinigungsmittel gelöst, die ein spezielles Verdickungssystem
enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist ein nichtwäßriges hochviskoses Geschirreinigungsmittel, enthaltend Tensid(e), Bleich-
mittel sowie optional weitere übliche Reinigungsmittelinhaltsstoffe, das

- a) 0,1 bis 1,0 Gew.-% eines oder mehrerer Strukturgeber aus der Gruppe der Bentonite und/oder mindestens teil-
weise veretherten Sorbitole sowie
- b) 5,0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Verdicker aus der Gruppe der Carbonate, Sulfate und amorphen oder kri-
stallinen Disilikate

enthält.

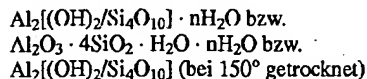
Dabei ist im Rahmen dieser Erfindung unter "nichtwäßrig" ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an freiem
Wasser in den Mitteln deutlich unter 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, liegt. Es ist bevorzugt, daß der Gehalt der erfin-
dungsgemäßen Mittel an flüssigem, d. h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem
Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf
das Mittel, liegt. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener
Form bzw. als Bestandteil der als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung
oder Dispersion in das Mittel eingebracht werden.

Der Strukturgeber a) stammt aus der Gruppe der Bentonite und/oder mindestens teilweise veretherten Sorbitole. Diese
Stoffe werden eingesetzt, um die physikalische Stabilität der Mittel zu gewährleisten und die Viskosität einzustellen. Ob-
wohl herkömmliche Verdickungsmittel wie Polyacrylate oder Polyurethane in nichtwäßrigen Medien versagen, gelingt
die Viskositätsregelung mit den genannten Substanzen im nichtwäßrigen System.

Bentonite sind verunreinigte Tone, die durch Verwitterung vulkanischer Tuffe entstanden sind. Aufgrund ihres hohen
Gehalts an Montmorillonit besitzen Bentonite wertvolle Eigenschaften wie Quellfähigkeit, Ionenaustauschvermögen
und Thixotropie. Es ist dabei möglich, die Eigenschaften der Bentonite dem Verwendungszweck entsprechend zu modi-
fizieren. Bentonite sind als Tonbestandteil in tropischen Böden häufig und werden als Natrium-Bentonit z. B. in Wyo-
ming/USA abgebaut. Natrium-Bentonit weist die günstigsten anwendungstechnischen Eigenschaften (Quellfähigkeit)
auf, so daß seine Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist. Natürlich vorkommende Calcium-
Bentonite stammen beispielsweise aus Mississippi/USA oder Texas/USA bzw. aus Landshut/D. Die natürlich gewonne-
nen Ca-Bentonite werden künstlich durch Austausch von Ca gegen Na in die quellfähigeren Na-Bentonite umgewandelt.

Den Hauptbestandteile der Bentonite bilden sogenannte Montmorillonite, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung
auch in reiner Form eingesetzt werden können. Montmorillonite sind zu den Phyllosilicaten und hier zu den dioktaedri-
schen Smektiten gehörende Tonminerale, die monoklin-pseudohexagonal kristallisieren. Montmorillonite bilden über-
wiegend weiße, grauweiße bis gelbliche, völlig amorph erscheinende, leicht zerreibliche, im Wasser quellende, aber

nicht plastisch werdende Massen, die durch die allgemeinen Formeln



5

beschrieben werden können.

Montmorillonite besitzen eine Dreischicht-Struktur, die aus zwei Tetraeder-Schichten besteht, die über die Kationen einer Oktaeder-Zwischenschicht elektrostatisch vernetzt sind. Die Schichten sind nicht starr verbunden, sondern können durch reversible Einlagerung von Wasser (in der 2-7fachen Menge) und anderen Substanzen wie z. B. Alkoholen, Glykolen, Pyridin, α -Picolin, Ammonium-Verbindungen, Hydroxy-Aluminosilicat-Ionen usw. aufquellen. Die oben angegebenen Formeln stellen nur angenäherte Formeln dar, da Montmorillonite ein großes Ionenaustausch-Vermögen besitzen. So kann Al gegen Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn, Cr, Cu und andere Ionen ausgetauscht werden. Als Folge einer solchen Substitution resultiert eine negative Ladung der Schichten, die durch andere Kationen, bes. Na und Ca^{2+} ausgeglichen wird.

In Kombination mit den Bentoniten oder als Ersatz für sie, wenn ihre Verwendung nicht gewünscht wird, können mindestens teilweise veretherte Sorbitole als Strukturgeber eingesetzt werden.

Sorbitol ist ein zu den Hexiten gehörender 6-wertiger Alkohol (Zuckeralkohol), der intramolekular relativ leicht ein oder zwei Mol Wasser abspaltet und cyclische Ether bildet (beispielsweise Sorbitan und Sorbid). Die Abspaltung von Wasser ist auch intermolekular möglich, wobei sich nichtcyclische Ether aus Sorbitol und den betreffenden Alkoholen bilden. Auch hier ist die Ausbildung von Mono-Ethern und Bis-Ethern möglich, wobei auch höhere Veretherungsgrade wie 3 und 4 auftreten können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einzusetzende mindestens teilweise veretherte Sorbitole sind zweifach veretherte Sorbitole, von denen das Dibenzylidensorbitol besonders bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Strukturgeber in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel und auf die Aktivsubstanz der Strukturgeber. Bevorzugte Mittel enthalten den Strukturgeber in Mengen von 0,2 bis 0,9 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,25 bis 0,75 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,3 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Als Verdicker enthalten die erfindungsgemäßen Mittel anorganische Salze aus der Gruppe der Carbonate, Sulfate und amorphem oder kristallinen Disilikate. Prinzipiell können hierbei die genannten Salze aller Metalle eingesetzt werden, wobei die Alkalimetallsalze bevorzugt sind. Besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verdicker Alkalicarbonat(e), Alkalisulfat(e) und/oder amorph(e)s und/oder kristalline(s) Alkalidisilikat(e), vorzugsweise Natriumcarbonat, Natriumsulfat und/oder amorphes oder kristallines Natriumdisilikat eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Verdicker in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Bevorzugte Mittel enthalten den oder die Verdicker in Mengen von 7,5 bis 28 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 10 bis 26 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten neben dem Verdickungssystem aus Strukturgeber und Verdicker Bleichmittel und Tensid(e). Als Bleichmittel kommen dabei die für Wasch- und Reinigungsmittel bekannten Bleichmittel in Frage, speziell Alkalimetall-Perborate, Percarbonate, Perphthalsäuren und ihre Derivate sowie Monopersulfate. Typische anorganische Sauerstoffbleichmittel sind die Alkalimetallperborate und ihre Hydrate und die Alkalimetallpercarbonate, wobei im Rahmen der Erfindung bevorzugt Natriumperborat, als Mono- oder Tetrahydrat, oder Natriumpercarbonat Verwendung finden.

Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z. B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure, α -Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonylamidoperadipinsäure und N-nonylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Mittel enthalten als Bleichmittel ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe Phthaliminoperoxysuccinimid (PAP), Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat und Natriumpercarbonat in Mengen von 4 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 6 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Vorzugsweise werden das oder die Bleichmittel in Kombination mit Bleichaktivator(en) eingesetzt. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOST), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxysulfonsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran. Ein weiterer bevorzugt einzusetzender Bleichaktivator ist das N-Methyl-Morpholino-Acetonitril-Methosulfat (MMA).

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren eingesetzt werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Am-

minkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Mittel enthalten zusätzlich einen oder mehrere Bleichaktivatoren in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

- 5 Um ihre Reinigungsleistung zu entfalten, enthalten die erfindungsgemäßen Geschirreinigungsmittel Tensid(e). Zweckmäßigerweise werden für die Belange des maschinellen Geschirrspülens schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Einsatz flüssiger nichtionischer Tenside deutlich bevorzugt ist.

- 10 Die Mengen, in denen flüssige(s) nichtionische(s) Tensid(e) in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden, liegen im Bereich von 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 50 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 25 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

- Als Tenside kommen prinzipiell alle Tenside in Frage. Bevorzugt sind die nichtionischen Tenside und hier vor allem die schwachschäumenden nichtionischen Tenside, aber auch andere schwachschäumende Tenside kommen in Frage. Besonders bevorzugt sind die alkoxylierten Alkohole, besonders die ethoxylierten und/oder propoxylierten, die Alkylpolyglycoside und die Alkylpolyglucamide.

- 15 Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole (C₁₀ bis C₁₈, bevorzugt zwischen C₁₂ und C₁₆, wie z. B. C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇ und C₁₈ Alkohole). In der Regel entsteht aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Ein-
20 satz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzkettigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hochethoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten. Beispiele für die genannten Substanzen sind die Handelsprodukte Plurafac® LF 132 und LF 231, Lutensol® SC 9713 (Warenzeichen der BASF, endgruppenverschlossene nichtionische Tenside), Synerponic®-LF-Typen, insbesondere LF/D25 (Warenzeichen der ICI, Fettalkohol-EO-PO-Addukte), Neodol®-Typen wie Neodol®-25-7 und 23-6.5 (Warenzeichen der Shell Chemical Company, Ethoxylierungsprodukte von C₁₂-13-Fettalkoholen mit durchschnittlich 6,5 EO-Gruppen), Tergitol®-Typen wie Tergitol® 15-
25 S-7 und 15-S-9 (Warenzeichen der Union Carbide, ethoxylierte lineare sekundäre Alkohole) sowie Neodol® 45-11 (Warenzeichen der Shell Chemical Company, C₁₄-15-Alkohole mit durchschnittlich 11 Mol EO).

- Alkylpolyglycoside sind Tenside, die durch die Reaktion von Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglykoside können Alkylpolyglucoside sein, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohol oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole ist und der Oligomerisierungsgrad der Zucker zwischen 1 und 10 ist.

- 35 Fettsäurepolyhydroxylamide (Glucamide) sind acylierte Reaktionsprodukte der reduktiven Aminierung eines Zuckers (Glucose) mit Ammoniak, wobei als Acylierungsmittel in der Regel langkettige Fettsäuren, langkettige Fettsäureester oder langkettige Fettsäurechloride genutzt werden. Dabei entstehen sekundäre Amide, wenn man statt mit Ammoniak mit Methylamin oder Ethylamin reduziert, wie z. B. in SÖFW-Journal, 119, (1993), 794-808 beschrieben wird. Bevorzugt benutzt man Kohlenstoffkettenlängen von C₈ bis C₁₂ im Fettsäurerest.

- In den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln können wasserlösliche und wasserunlösliche Builder vor allem zum Binden von Calcium und Magnesium eingesetzt werden. Dabei sind wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie auf Geschirr und harten Oberflächen in der Regel weniger dazu tendieren unlösliche Rückstände zu bilden. Übliche Builder, die
45 im Rahmen der Erfindung zwischen 10 und 90 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze sowie die Phosphate. Zu wasserunlöslichen Buildern zählen die Zeolithe, die ebenfalls verwendet werden können, ebenso wie Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen.

- Bevorzugt werden Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Gluconate und/oder silikatische
50 Builder aus der Klasse der Metasilikate eingesetzt. Auch die vorstehend beschriebenen anorganischen Verdicker können dabei Builderwirkung entfalten, werden aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung bei der Berechnung der eingesetzten Buildermengen nicht mit eingerechnet.

- Besonders bevorzugte Mittel enthalten einen oder mehrere wasserlösliche Buildersubstanzen, vorzugsweise aus der Gruppe der Alkalimetallcitrate und/oder -phosphate, in Mengen von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von
55 12,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 15 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

- Die erfindungsgemäßen Mittel können neben den vorstehend genannten Inhaltsstoffen weitere übliche Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, insbesondere solche aus der Gruppe der Komplexbildner, der Korrosionsinhibitoren, der Schauminhibitoren, der Enzyme, der Perlglanzmittel und/oder der Farb- und Duftstoffe enthalten.

- Geeignete Chelatkomplexbildner sind beispielsweise die Alkalisalze der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder
60 der Nitrilotriessigsäure (NTA) sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polyacrylate, Polymaleate und Polysulfonate. Weiterhin sind niedermolekulare Hydroxycarbonsäuren wie Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure oder Gluconsäure geeignet. Geeignete Komplexbildner können weiterhin ausgewählt sein aus Organophosphonaten wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Diethylen-triaminpenta(methylenphosphonsäure) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM).

- 65 Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik, wie z. B. in der DE 43 25 922, der DE 41 28 672 oder der DE 43 38 724 beschrieben. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der

Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüberhinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden gemäß der obigen Schriften besonders sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Geeignete nichttensidische Schauminhibitoren sind z. B. Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure oder Biscarylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, beispielsweise solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln können zwischen 0 und 5 Gew.-% Enzyme bezogen auf die gesamte Zubereitung zugesetzt werden, um die Leistung der Reinigungsmittel zu steigern oder unter mildernden Bedingungen die Reinigungsleistung in gleicher Qualität zu gewährleisten. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Bevorzugte Proteasen sind z. B. BLAP[®]140 der Fa. Biozym, Optimase[®]-M-440 und Opticlean[®]-M-250 der Fa. Solvay Enzymes; Maxacal[®]CX und Maxapem[®] oder Esperase[®] der Fa. Gist Brocades oder auch Savinase[®] der Fa. Novo. Besonders geeignete Cellulasen und Lipasen sind Celluzym[®] 0,7 T und Lipolase[®] 30 T der Fa. Novo Nordisk. Besondere Verwendung als Amylasen finden Termamyl[®] 60 T, und Termamyl[®] 90 T der Fa. Novo. Amylase-LT[®] der Fa. Solvay Enzymes oder Maxamyl[®] P5000 der Fa. Gist Brocades und Purafect OxAm4000[®] der Fa. Genencor aber auch andere Enzyme können angewendet werden.

Farb- und Duftstoffe werden im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Wasch- und Reinigungsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8–18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Veiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel gelingt in an sich bekannter Weise durch Vermischen der einzelnen Bestandteile. In bevorzugten Herstellungsverfahren werden die einzusetzenden Tenside erhitzt und mit dem Strukturgeber vermischt. In die erkaltete Mischung werden dann das Bleichmittel sowie die übrigen Inhaltsstoffe mit Ausnahme des Bleichaktivators und der Enzyme gegeben und die Mischung in einem Walzenstuhl vermahlen. Nach dem Mahlschritt werden dann die verbleibenden Inhaltsstoffe zugemischt, wobei sich je nach eingesetzten Mengen an Verdickungssystem höherviskose Flüssigkeiten, fließfähige Gele oder schnittfeste Pasten ausbilden.

In bevorzugten Mitteln beträgt die mittlere Teilchengröße der Bleichmittel und Verdicker sowie der optional einzusetzenden Builder weniger als 75 μ m, vorzugsweise weniger als 50 μ m und insbesondere weniger als 25 μ m.

Beispiele

Die folgenden erfindungsgemäßen Mittel wurden durch Erhitzen des nichtionischen Tensids, Einarbeitung des Strukturgebers (Dibenzylidensorbitol oder Tixogel), Abkühlen, Vermischen mit allen anderen Bestandteilen mit Ausnahme des Bleichaktivators und der Enzyme, Vermahlung auf einem Walzenstuhl und nachfolgendes Zumischen von Bleichaktivator und Enzymen hergestellt:

Tabelle 1

Zusammensetzung der maschinellen Geschirreinigungsmittel [Gew.-%]

5		E1	E2	E3	E4
	C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol mit 2 EO	30,25	34,3	30,25	31,25
10	Natriumperborat-Monohydrat	-	7,0	7,0	7,00
	Natriumpercarbonat	7,0	-	-	-
	Tetraacetylenhydriamin (TAED)	-	5,0	5,0	5,0
15	MMA-Bisulfat (80%)*	5,0	-	-	-
	Natriumtripolyphosphat	24,0	10,0	23,0	22,0
20	Natriumcarbonat	5,0	25,0	12,0	5,0
	amorphes Natriumdisilikat	10,0	-	3,0	3,0
	kristallines Natriumdisilikat	-	-	-	6,0
25	Trinatriumcitrat	15,0	15,0	15,0	15,0
	Dibenzylidensorbitol	0,25	0,2	-	-
30	Tixogel MP 250**	-		0,25	0,25
	Enzyme	3,5	3,5	3,5	3,5
	Benzotriazol	-	-	0,3	0,3
35	Parfüm	-	-	0,7	0,7

40 * MMA ist N-Methyl-Morpholino-Acetonitril Methosulfat

** Tixogel MP 250 ist ein modifizierter Bentonit

45 Das erfindungsgemäße Mittel E1 wurde in einer haushaltsüblichen Geschirrspülmaschine gegen einen handelsüblichen Pulverkompaktreiniger V1 (Markenprodukt) an verschiedenen Anschmutzungen getestet (Spülbedingungen: Miele G 590, 55°C Normalprogramm, Wasserhärte 16°d, Dosierung: 25g Reiniger). Die Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Bewertung durch ein Expertenpanel, wobei folgendes Bewertungsschema zur Anwendung kam:
 Visuelle Bewertung bei Tee, Milch, angebackenem Fleisch sowie Ei/Milch durch Vergleich mit einem Bildkatalog. Der
 50 Stärke-Abtrag wird durch gravimetrische Bestimmung des Anschmutzungsabtrags ermittelt. Bewertungsschema: Note 0 für original angeschmutztes Geschirr, Note 10 für absolut sauberes Geschirr.

55

60

65

Tabelle 2

Reinigungsleistung

Anschmutzung	E1	V1
Tee	9,7	6,8
Milch	7,2	7,0
angebackenes Fleisch	9,4	9,4
Ei/Milch	10,0	10,0
Stärke	9,5	9,0

Patentansprüche

1. Nichtwäßriges hochviskoses Geschirreinigungsmittel, enthaltend Tensid(e), Bleichmittel sowie optional weitere übliche Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel
 - a) 0,1 bis 1,0 Gew.-% eines oder mehrerer Strukturgeber aus der Gruppe der Bentonite und/oder mindestens teilweise veretherten Sorbitole sowie
 - b) 5,0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Verdicker aus der Gruppe der Carbonate, Sulfate und amorphen oder kristallinen Disilikate
 enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an freiem, d. h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, liegt.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturgeber Montmorillonite eingesetzt werden.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturgeber zweifach veretherte Sorbitole, insbesondere Dibenzylidensorbitol, eingesetzt werden.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es den Strukturgeber in Mengen von 0,2 bis 0,9 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,25 bis 0,75 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,3 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Verdicker Alkalicarbonat(e), Alkalisulfat(e) und/oder amorphe(s) oder kristalline(s) Alkalidisilikat(e), vorzugsweise Natriumcarbonat, Natriumsulfat und/oder amorphes oder kristallines Natriumdisilikat eingesetzt wird.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es den Verdicker in Mengen von 7,5 bis 28 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 10 bis 26 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Bleichmittel ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP), Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat und Natriumpercarbonat in Mengen von 4 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 6 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es flüssige(s) nichtionische(s) Tensid(e) in Mengen von 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 50 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 25 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich einen oder mehrere Bleichaktivatoren in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es einen oder mehrere wasserlösliche Buildersubstanzen, vorzugsweise aus der Gruppe der Alkalimetallcitrate und/oder -phosphate, in Mengen von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 12,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 15 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es weitere Inhaltsstoffe aus den Gruppen der Komplexbildner, der Korrosionsinhibitoren, der Schauminhibitoren, der Enzyme, der Perlglanzmittel und/oder der Farb- und Duftstoffe enthält.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße der Bleichmittel und Verdicker sowie der optional einzusetzenden Builder weniger als 75 µm, vorzugsweise weniger als 50 µm und insbesondere weniger als 25 µm beträgt.

- Leerseite -